Ueber die durch

Einwirkung von Diazosalzen auf β-Naphtylamin entstehenden Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Marburg

vorgelegt von

Thomas Atkinson Lawson,
aus London.

Marburg.
Druck von Joh. Aug. Koch.
1885.

Nachstehende Arbeit wurde während der letzten beiden Semester im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Th. Zincke

unter dessen Leitung dieselbe entstand, für das rege Interesse, mit dem er den Verlauf derselben verfolgte, sowie auch Herrn Privatdocent **Dr. W. Roser,** meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole und auf Amine ist, seitdem Griess diese interessante Klasse von Verbindungen kennen gelehrt hat, von vielen Chemikern untersucht worden. Bezüglich der aus den Phenolen entstehenden Verbindungen hat man allgemein angenommen, dass sie als Oxyazoverbindungen aufzufassen sind, während die aus den Aminen entstehenden Derivate als Amidoazoverbindungen angesehen wurden.

Erst in der neuesten Zeit sind Beobachtungen gemacht worden, welche zeigen, dass unter Umständen aus den Phenolen anders constituirte Verbindungen entstehen. Pfaff[1]) fand, dass α-Naphtol in normaler Reaction eine Oxyazoverbindung liefert, dass dagegen β-Naphtol mit Diazoverbindungen eine alkali-unlösliche Verbindung liefert und ebenso haben die Untersuchungen von Wallach und Fischer[2]) über Azofarbstoffe aus Resorcin solche in Alkali unlösliche Verbindungen da kennen gelehrt, wo man die Entstehung von Oxyazoverbindungen erwarten musste.

Nur die Beobachtung von Pfaff über die aus β-Naphtol entstehende alkali-unlösliche Verbindung ist

1) Liebermann Ber. XVI 2858.
2) Ber. XV 2814.

bis jetzt eingehender durch Liebermann verfolgt worden. Die grosse Beständigkeit dieser Verbindung und ihr Verhalten bei der Reduction schliesst die Möglichkeit aus, dass in ihr etwa das Benzoldiazooxynaphtalin

$$C^6H^5N=N-OC^{10}H^7$$

vorliege.

Bei der Reduction entsteht α-Amido-β-Naphtol, und daraus folgt, dass der Diazorest in der Orthostelle zum Hydroxyl in den Naphtalinkern eingetreten ist. Das Wasserstoffatom aus dem Naphtolhydroxyl muss seinen Platz gewechselt haben, weil die Verbindung nicht mehr die Eigenschaften eines Phenols zeigt. Liebermann nimmt an, dass die primär entstehende Oxyazoverbindung

$$C^{10}H^6\begin{cases}\beta OH\\ \alpha N=N-C^6H^5\end{cases}$$

sich in eine Verbindung von folgender Constitution umgelagert habe

$$C^{10}H^6\begin{cases}\beta O\\ \alpha NH\end{cases}>N-C^6H^5$$

und bezeichnet sie nach ihrer Entstehungsweise als Benzolazo-β-Naphtol.

Ob diese Formel wirklich jener Verbindung zukommt, erscheint indessen nach den interessanten Untersuchungen von Zincke und Bindewald[1]) über die aus den Naphtochinonen und Phenylhydrazin entstehenden Verbindungen zweifelhaft. Sie fanden nämlich, dass das Derivat aus Phenylhydrazin und α-Naphtochinon identisch ist mit dem Benzolazo-α-Naphtol. Die Entstehung dieser Verbindung ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass zwei Reactionen nach einander im Sinne folgender Gleichungen verlaufen sind.

---

1) Ber. XVII 3026.

$$C^{10}H^6\begin{cases}O\\O\end{cases} + C^6H^5NHNH^2 - H^2O = C^{10}H^6\begin{cases}O\\N-NHC^6H^5\end{cases}$$

$$= C^{10}H^6\begin{cases}OH\\N=N-C^6H^5\end{cases}$$

Die hier vorausgesetzte intramolekulare Reaction, in der Wanderung eines Wasserstoffatoms bestehend, entspricht der Umlagerung des Chinonoxims in Nitrosophenol, welche z. B. angenommen werden muss, um die Bildung von Oxyazobenzol aus Chinonoxim zu verstehen.

Der aus β-Naphtochinon und Phenylhydrazin unter Wasser austritt entstehenden Verbindung kommt ihrer Entstehung nach die Constitution eines β-Naphtochinonhydrazids

$$C^{10}H^6\begin{cases}O\\N^2HC^6H^5\end{cases}$$

zu, welche die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkali erklärt.

Die Vermuthung, dass diese Verbindung mit dem von Liebermann untersuchten Benzolazo-β-Naphtol identisch sei, fanden Zincke und Bindewald nicht bestätigt; die beiden Verbindungen sind sich jedoch sehr ähnlich, und da das Benzolazo-β-Naphtol reducirt α-Amido-β-Naphtol, das β-Naphtochinonhydrazid aber β-Amido-α-Naphtol liefert, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Isomerie jener Verbindungen nur auf einer verschiedenen Stellung der Gruppen, wie es die folgenden Formeln

$$C^{10}H^6\begin{cases}\alpha O\\\beta N^2HC^6H^5\end{cases} \qquad C^{10}H^6\begin{cases}\alpha N^2HC^6H^5\\\beta O\end{cases}$$

ausdrücken, beruht.

Einen Beweis für diese Auffassung hätte eine Abspaltung von Phenylhydrazin aus jenen Verbindungen bei Einwirkung von Säuren bringen können; das negative Resultat der Versuche in dieser Richtung kann jedoch nicht als Grund gegen die Berechtigung jener Auffassung angeführt werden.

Man wird vorläufig die Constitutionsformeln nach Zincke u. Bindewald nach Liebermann

$$C^{10}H^6\begin{cases}\alpha N^2 HC^6H^5\\ \beta O\end{cases} \qquad C^{10}H^6\begin{cases}\alpha NH\\ \beta O\end{cases}>NC^6H^5$$

Benzolazo-β-Naphtol

als gleichberechtigt ansehen können, ich würde jedoch die erstere vorziehen. Nach der ersten Auffassung erscheint die fragliche Verbindung als Derivat eines Doppelketones: des β-Naphtochinons, nach der zweiten als solches eines Superoxyds.

Die Verschiedenheit der Verbindungen des α- und β-Naphtols gab Veranlassung zu der Vermuthung, dass ein ähnlicher Unterschied in den entsprechenden Derivaten der Naphtylamine vorhanden sein könnte, dass die Einwirkung von Diazoverbindungen auf α-Naphtylamin normal verlaufend eine Amidoazoverbindung liefern, dagegen aus β-Naphtylamin eine dem Benzolazo-β-Naphtol analoge Verbindung entsprechend den Formeln

$$C^{10}H^6\begin{cases}NH\\ N^2HC^6H^5\end{cases} \text{ oder } C^{10}H^6\begin{cases}NH\\ NH\end{cases}>NC^6H^5$$

entstehen würde.

Die bis jetzt gemachten Untersuchungen über die Einwirkung von Diazosalzen auf die Naphtylamine sind kurz folgende.

Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf α-Naphtylamin ist vielfach studirt worden. Das erste Glied dieser Art von Verbindungen das Benzolazo-α-Naphtylamin ist schon von Griess[1]) beschrieben.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 137. 60.

Meldola[1]) liess Diazonitrobenzole auf die Base einwirken, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass hier in allen Fällen wirkliche Azoverbindungen entstehen, wie Griess sie zuerst aufgefasst hat, und womit einige von mir angestellte Versuche durchaus übereinstimmen. Es gelingt in keinem Falle die Diazoamidoverbindung, deren Bildung zunächst angenommen werden muss, zu fassen.

Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf β-Naphtylamin ist auch schon untersucht worden. Griess[2]) erhielt aus Diazobenzol-*p*-Sulfosäure und β-Naphtylamin eine Verbindung der Formel

$$C^{10}H^8N^3C^6H^4HSO^3$$

Er glaubt eine wahre Azoverbindung

$$NH^2C^{10}H^6N=N-C^6H^4HSO^3$$

unter Händen gehabt zu haben und stützt seine Vermuthung auf das Verhalten der Verbindung bei der Reduction, wobei Sulfanilsäure und ein Naphtylendiamin gebildet werden.

Meldola untersuchte die Einwirkung von Diazonitrobenzolen auf jene Base, verwirft aber für seine Verbindungen die Formel einer Amidoazoverbindung, und hält, wegen der Beständigkeit derselben, das Vorliegen einer Diazoamidoverbindung für ausgeschlossen.

Die Fähigkeit seiner Verbindungen, Nitrosoverbindungen zu liefern, veranlasste ihn, das Vorhandensein einer Imidogruppe in denselben anzunehmen, und er schreibt deshalb seiner Verbindung folgende Formel zu

$$C^{10}H^6\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}NC^6H^4NO^2$$

welche der von Liebermann für das β-Naphtolderivat gegebenen entspricht.

1) Jour. chem. Soc. 1884. 107.
2) Ber. XV 2191.

Aus meinen Versuchen ergiebt sich nun folgendes: Die Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Diazosalzen auf β-Naphtylamin entstehen, verhalten sich beim Kochen mit Säuren wie Diazoamidoverbindungen; β-Naphtylamin wird regenerirt, ein Phenol gebildet und Stickstoff abgespalten und, um an ihre Bildungsweise zu erinnern, will ich sie vorläufig auch als Diazoamidoverbindungen bezeichnen.

Die Abspaltung von Stickstoff habe ich sowohl bei der Griess'schen Verbindung aus Diazobenzol-*p*-Sulfosäure und β-Naphtylamin, als auch bei Meldola's Verbindung aus Diazo-*m*-Nitrobenzol und β-Naphtylamin und der von mir aus Diazobenzolsulfat und β-Naphtylamin dargestellten, beobachten können.

Die Beständigkeit dieser Diazoamidoverbindungen ist indessen eine verschiedene. Die Verbindung aus β-Naphtylamin und Diazobenzolsulfat zersetzt sich relativ leicht und die bei dieser beobachtete Zersetzung unter Stickstoffentwickelung gab mir auch Veranlassung, noch das Verhalten der von Griess und Meldola untersuchten Verbindungen beim Kochen mit Säuren zu erforschen. Die Sulfoverbindung zersetzt sich schon schwerer, und noch schwerer das von Meldola dargestellte Nitroderivat; man muss diese Verbindung im Rohre mit einer Säure einschliessen und auf etwa 130° erhitzen, dann aber tritt Spaltung ein im Sinne folgender Gleichung

$$NO^2 C^6 H^4 N^2 NH C^{10} H^7 + H^2O$$
$$= NO^2 C^6 H^4 OH + C^{10} H^7 NH^2 + N^2$$

Als eine weitere Eigenthümlichkeit der Einwirkungsprodukte von Diazosalzen auf β-Naphtylamin beobachtete ich ihre Fähigkeit, Acetyl- und Benzoylverbindungen zu liefern, welche aus den gewöhnlichen Diazoamidoverbindungen nicht dargestellt werden können.

Diese (z. B Diazoamidobenzol) zersetzen sich nach meinen Versuchen stets bei der Einwirkung von Säuren oder Säureanhydriden.

Gegen Reductionsmittel (Zinnchlorür, Zink und Essigsäure, alkoholisches Kali und Zinkstaub) verhalten sich die aus β-Naphtylamin und Diazosalzen entstehenden Diazoamidoverbindungen wie Amidoazoverbindungen, resp. wie sich Verbindungen verhalten würden, welche der Formel

$$C^{10}H^6\begin{cases}\alpha N^2HC^6H^5\\ \beta NH\end{cases}$$

entsprechen; sie geben keine Hydrazine, sondern ein Naphtylendiamin, dessen Entstehung, wenn thatsächlich Diazoamidoverbindungen vorliegen, nur durch eine Umlagerung während der Reaction erklärt werden kann, sei es, dass eine Amidoazoverbindung, eine der oben angegebenen, oder eine der Meldola'schen Formel entsprechende Verbindung entsteht.

Es ist mir jedoch nicht gelungen die Bildung eines Zwischenproductes nachzuweisen. Auch haben verschiedene Umlagerungsversuche zu keinem Resultate, aus welchem man irgend einen Schluss auf die Constitution jener Verbindungen ziehen konnte, geführt.

Ich gehe jetzt dazu über, meine Versuche in nachstehender Reihenfolge zu beschreiben.

Darstellung und Säurederivate der Diazoamidoverbindungen des β-Naphtylamins.

Verhalten der Diazoamidoverbindungen beim Kochen mit Säuren

Reduction der Diazoamidoverbindungen.

Beschreibung des α-β-Naphtylendiamins.

Versuche mit anderen Aminen.

Schlussbemerkungen.

Experimenteller Theil.

Benzoldiazo-β-Naphtylamin. [1]

Die Darstellung dieser Verbindung bot keine besonderen Schwierigkeiten. Die folgende Methode hat sich als die beste bewährt.

Krystallisirtes schwefelsaures Diazobenzol (20 grm) wurden in Wasser (50 grm) gelöst, mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt und eine Lösung von β-Naphtylamin (14 grm) in Alkohol zugegeben. Es scheidet sich sodann ein rother Körper ab, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird. [2] Der Zusatz von Wasser beschleunigt die Abscheidung, dasselbe darf aber nicht im Ueberschuss zugesetzt werden, da sonst der Körper sich schwierig absetzt und sich schwer reinigen lässt.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man schwefelsaures oder salzsaures β-Naphtylamin anwendet. Die Umsetzung kann dann in wässriger Lösung stattfinden. Mit der freien Base erhielt ich jedoch eine bessere Ausbeute der neuen Verbindung.

---

1) Ihrer Bildungsweise entsprechend habe ich die Verbindungen als Diazoamidoverbindungen bezeichnet, ich gebe aber absichtlich keine aufgelösste Formel für dieselben an, da ihre Constitution noch nicht als aufgeklärt betrachtet werden kann.

2) Zur Darstellung grösserer Quantitäten empfiehlt sich, eine Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Anilin, mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotirt, zu einer alkoholischen Lösung der aequivalenten Menge β-Naphtylamin zuzugeben. Die Verbindung fällt sofort aus und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist sie vollständig rein.

Die Verbindung krystallisirt aus absolutem Alkohol in lebhaft rothen rhombischen Täfelchen, aus verdünntem Alkohol in langen feinen hellrothen Nadeln. Im Wasser ist sie unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure. Aus letzterem Lösungsmittel kann sie ebenfalls umkrystallisirt werden. Sie schmilzt bei 102—104°.

Die Analyse ergab folgende Resultate.

0,4277 gr Subst. gaben 0,2022 gr H^2O und 1,2108 gr. CO^2.

0,2230 gr Subst. gaben 33,5 cc. N bei 11° und 750 mm.

	Ber. für $C^{16}H^{13}N^3$	Gef.	
C	77,74	77,20	—
H	5,26	5,26	—
N	17,00	—	17,8

Durch andauerndes Kochen mit alkoholischem Kali bleibt die Verbindung unverändert. Die Verbindung lösst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe. Auf Zusatz von Wasser fällt die Verbindung unverändert wieder aus, erwärmt man so geht die Farbe in rothbraun über, vermuthlich findet die Bildung einer Sulfosäure statt. Mit Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht eine dunkel blaurothe Färbung, auch die Lösungen in Salpetersäure und Essigsäure sind ziemlich dunkel gefärbt.

Diese Farbenänderungen deuten wohl auf eine Bildung von Salzen hin, welche nur bei grossem Ueberschuss von Säuren existenzfähig sind.

Die von Meldola beschriebenen Verbindungen aus Diazonitrobenzolen und β-Naphtylamin liefern, wie er angiebt, Nitrosoverbindungen. Es ist mir nicht gelungen eine solche Verbindung aus dem Benzoldiazo-β-Naphtylamin herzustellen. Ich habe überhaupt keine fassbaren Producte durch die Einwirkung von salpetriger Säure erhalten können.

Acetylverbindung des Benzoldiazo-β-Naphtylamins.

Dieselbe lässt sich auf folgende Weise leicht darstellen.

Man löst das Benzoldiazo-β-Naphtylamin in Eisessig und erwärmt kurze Zeit mit wenig Essigsäureanhydrid; Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und längeres Kochen sind zu vermeiden, weil sich dann dunkelgefärbte schmierige Produkte bilden. Die Verbindung wird durch Wasser ausgefällt und krystallisirt aus Alkohol in kleinen rothen Nadeln, welche bei 152—153° schmelzen. Die Substanz ergab über Schwefelsäure getrocknet folgende Zahlen bei der Analyse:

0,2202 gr Subst. 0,1073 gr H^2O und 0,6070 gr CO^2
0,1241 gr Subst. gaben 15 cc. N bei 12° und 751 mm.

	Ber. für $C^{18}H^{15}N^3O$	Gef.	
C	75,74	75,20	—
H	4,98	5,40	—
N	13,95	—	14,18

Diese Acetylverbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwieriger in Benzin. Sie ist sehr beständig, beim Kochen mit Essigsäure, worin sie leicht löslich ist, bleibt sie unverändert. Dagegen wird durch andauerndes Kochen mit alkoholischem Kali die Acetylgruppe abgespalten und das Benzoldiazo-β-Naphtylamin zurückgebildet, welches durch den Schmelzpunkt identificirt wurde.

Benzoylverbindung.

Zur Darstellung dieser Verbindung erwärmte ich im Wasserbade 1 Thl. Benzoldiazo-β-Naphtylamin mit 2 Thln. Benzoësäureanhydrid, zuletzt wurde das Gemisch bei gelinder Wärme so lange über freiem Feuer erhitzt, bis die Masse erstarrte. Nach dem Erkalten wurde der Ueberschuss des Benzoësäureanhydrids mit kaltem Al-

kohol entfernt und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so compacte rothe Krystalle, welche bei 161—162° schmelzen.

Die getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen bei der Verbrennung

0,1703 g Subst. gaben 0,0771 g H^2O und 0,4920 g CO^2

	Ber. für $C^{23}H^{17}N^3O$	Gef.
C	78,63	78,80
H	4,84	5,16

Es war nicht ausgeschlossen, dass eine Verbindung identisch mit Benzoldiazo-β-Naphtylamin, auf umgekehrtem Wege, nämlich durch die Einwirkung der Diazoverbindung des β-Naphtylamins auf Anilin erhalten werden könnte, wie auch durch Einwirkung von Diazobenzol auf Toluidin einerseits, und von Diazotoluol auf Anilin andererseits, dieselbe Verbindung entsteht.

Um das β-Naphtalindiazoamidobenzol darzustellen, löste ich salzsaures β-Naphtylamin (1 Thl.) in Wasser, säuerte mit Salzsäure an, und diazotirte die gut gekühlte Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit. Nach dem Filtriren wurde die Lösung mit alkoholischem Anilin versetzt, und es fiel ein gelbes Produkt aus Dieses wurde aus Benzol umkrystallisirt, es schmolz bei 149—150° und ergab bei der Verbrennung, mit Kupferoxyd gemischt, folgende Zahlen:

0,2697 g Subst. gaben 0,7671 g CO^2 und 0,1323 g H^2O

Ber. für $C^{10}H^7N=N-NHC^6H^5$	Gef.
C 77,75	77,53
H 5,26	5,45

Die Analyse ergiebt, dass die beiden Verbindungen das Benzoldiazo-β-Naphtylamin und das β-Naphtalindiazoamidobenzol dieselbe Zusammensetzung haben, sonst zeigen sie aber keine Aehnlichkeiten. Das eben be-

schriebene β-Naphtalindiazoamidobenzol ist unlöslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus Benzol in gelben Nadeln, welche bei raschem Erhitzen verpuffen. Die Verbindung liefert keine Acetylverbindung, sondern wird von Eisessig allein zersetzt und muss wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit als eine gewöhnliche Diazoamidoverbindung angesehen werden.

Sulfodiazobenzol-β-Naphtylamin.

Diese Verbindung ist schon von Griess[1]) unter dem Namen Azo-β-Amidonaphtalin-p-Benzolsulfosäure beschrieben worden. Ich habe sie auch nach seiner Angabe dargestellt.

Salzsaures β-Naphtylamin wird in Wasser gelöst und zu einer Lösung von Diazobenzolsulfosäure zugegeben. Es scheidet sich sofort die Verbindung im flockigen Zustande aus und sie wird so lang gekocht, bis sie krystallinisch geworden ist. Sie wurde durch ihr Kaliumsalz gereinigt und beim Umkrystallisiren aus Alkohol in gelbrothen kleinen dicken Nadeln oder Warzen erhalten. Ich habe auch gefunden, dass die Verbindung, wie schon Griess angiebt, in kleinen Quantitäten sich vortheilhaft aus Wasser umkrystallisiren lässt. In Aether ist sie ganz unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 217°.

Die Verbindung gab mit chromsaurem Blei verbrannt folgende Zahlen:

0,2334 g Subst. gaben 0,0846 g H^2O und 0,4978 g CO^2

	Ber. für $C^{16}H^{13}N^3SO^3$	Gef.
C	58,71	58,14
H	3,97	4,02

Mit Benzoësäureanhydrid geschmolzen liefert sie eine Benzoylverbindung, welche aus Benzol in gelben,

1) Ber. XV 2191.

oberhalb 290° schmelzenden, Nadeln krystallisirt. Eine Analyse ergab:

0,1058 g Subst. gaben 0,2532 g CO^2 und 0,0363 g H^2O.

Gefunden: C = 66,57 H = 3,85

was der Formel $C^{23}H^{17}N^3SO^4 - H^2O$ entspricht.

Berechnet C = 66,80 H = 3,63.

m-Nitrobenzoldiazo-β-Naphtylamin.

Diese schon von Meldola untersuchte Verbindung stellte ich ähnlich dem Benzoldiazo-β-Naphtylamin dar, indem ich krystallisirtes salpetersaures Diazo-*m*-Nitrobenzol in Wasser zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem β-Naphtylamin gab. Die Verbindung fällt sofort aus und wird nach einiger Zeit krystallinisch. Sie krystallisirt aus Alkohol in dicken, rothen Prismen, welche bei 182° schmelzen. Auch in Essigsäure, Aceton, Chloroform und Toluol ist sie löslich.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Acetylverbindung gebildet. Diese krystallisirt aus Alkohol in roth-gelben Nadeln, welche bei 193° schmelzen.

β-Naphtalindiazoamido-β-Naphtalin.

Diese Verbindung habe ich auf verschiedenen Wegen dargestellt, nämlich durch Einwirkung der Diazoverbindung des β-Naphtylamins auf β-Naphtylamin und auch durch Behandlung der Base in aetherischer Lösung mit Amylnitrit; in beiden Fällen zeigt die Verbindung gegen Säuren und bei der Reduction genau dasselbe Verhalten wie das oben beschriebene Benzoldiazo-β Naphtylamin.

Darstellung. Die Diazoverbindung des β-Naphtylamins wurde nach Jacobson[1]) dargestellt und mit der berechneten Menge β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung zusammen gegeben. Die Umsetzung

1) Ber. XIV 804.

findet sofort statt, und das erhaltene Produkt wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Folgendes ist eine bequemere Methode zur Darstellung dieser Verbindung. 14 grm β-Naphtylamin werden in Aether gelöst mit 6 grm Amylnitrit versetzt und über Schwefelsäure zum Verdunsten hingestellt. Die erhaltenen Krystalle werden abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die auf diesem oder jenem Wege dargestellte Verbindung zeigt sich in beiden Fällen als vollständig identisch. Die Krystalle schmelzen bei 149°, sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig und krystallisiren aus ersterem in rothgelben zu Warzen vereinigten Nadeln. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1499 g Subst. gaben 0,4426 g CO^2 und 0,0673 g H^2O.
0,2081 g Subst. gaben 25 cc. N bei 12° und 743 mm.

	Ber. für $C^{20}H^{15}N^3$	Gef.
C	80,80	80,52 —
H	5,06	4,93 —
N	14,14	— 14,22

Ebenso wie das Benzoldiazo-β-Naphtylamin und die oben erwähnten Verbindungen von Griess und Meldola, liefert auch diese Verbindung Acetyl- und Benzoylderivate.

Die *Acetylverbindung* wird erhalten durch Kochen der essigsauren Lösung mit etwas Essigsäureanhydrid. Sie ist in Alkohol und Benzin schwer löslich, leicht löslich in Benzol und krystallisirt daraus in rothen bei 218° schmelzenden Prismen.

Ich habe nur eine Stickstoffbestimmung der Verbindung gemacht.

0,1745 g Subst. gaben 19,5 cc. N bei 20° und 744 mm.

	Ber. für $C^{22}H^{17}N^3O$	Gef.
N	12,38	12,48

Die *Benzoylverbindung* entsteht leicht beim Erhitzen der Diazoamidoverbindung mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid. Die geschmolzene Masse wurde mit kaltem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt Die Verbindung ist in Alkohol und Benzin schwer löslich, leicht löslich in Benzol, woraus sie in seideglänzenden rothen bei 177° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,4341 g Subst. gaben 39 cc. N bei 10° und 750 mm.

Ber. für $C^{27}H^{19}N^3O$		Gef.
N	10,47	10,61

Verhalten der Diazoamidoverbindungen des β-Naphtylamins beim Kochen mit Säuren.

Bekanntlich zersetzen sich beim Kochen mit Säuren die gewöhnlichen Diazoamidoverbindungen so, dass Stickstoff frei wird und unter Aufnahme von Wasser ein Phenol und ein Amidoderivat gebildet werden.

Dasselbe ist auch der Fall bei den eben beschriebenen Verbindungen und, wie schon erwähnt, findet die Spaltung am leichtesten mit dem Benzoldiazo-β-Naphtylamin statt.

Durch Kochen mit 20 % Schwefelsäure geht die Verbindung allmählich in Lösung unter Freiwerden von Stickstoff; nach Abfiltriren der unveränderten Substanz entzieht Aether der Lösung Phenol, und durch Ammoniak wird β-Naphtylamin ausgefällt. Die Entstehung des Ersteren wurde nachgewiesen durch den Geruch, Liebermann's Farbenreaction und die Bildung von Tribromphenol, die des Zweiten durch den Schmelzpunkt 112° und die Acetylverbindung $C^{10}H^7NHC^2H^3O$ 139°

Bei der Sulfoverbindung habe ich, um die Zersetzung zu bewerkstelligen, eine etwas concentrirtere Säure nehmen müssen. Selbst mit einer 50 % Schwefelsäure geht

die Spaltung langsam vor sich. Beim Kochen damit wird Stickstoff abgespalten, die Lösung allmählich heller und auf Zusatz von Ammoniak fällt β-Naphtylamin aus, welches wie oben identificirt wurde.

Meldola's Verbindung ist noch widerstandsfähiger, und auf oben angegebener Weise kann sie nicht gespalten werden. Um eine solche Spaltung zu erzielen, erhitzte ich die Verbindung mit 30 % Salzsäure im geschlossenen Rohr 1 Stunde auf etwa 130°. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt aus einer Krystallmasse von salzsaurem β-Naphtylamin. Dieses wurde abgesaugt und die freie Base daraus dargestellt. Die Lösung enthält *m*-Nitrophenol, welches mittelst Aether entzogen werden konnte.

Verhalten der Diazoamidoverbindungen gegen Brom.

Bei dieser Reaction bilden sich ein Dibromnaphtylamin, gebromte Phenole und Stickstoff wird frei.

Die Zersetzung findet am glattesten in essigsaurer Lösung statt, verläuft aber ebenso in Alkohol oder Aether. Der Einwirkung von Brom habe ich folgende Verbindungen unterworfen: Benzoldiazo-β-Naphtylamin, *m*-Nitrobenzoldiazo-β-Naphtylamin und *p*-Toluoldiazo-β-Naphtylamin.

Die Diazoverbindung (1 Thl.) wurde in Eisessig gelöst und unter Abkühlung mit Brom (2 Thln.), mit dem gleichen Volum Eisessig verdünnt, versetzt.

Die Lösung erstarrte zu einer Masse feiner Nädelchen, welche abfiltrirt, mit etwas Essigsäure ausgewaschen und nach Reinigung mittelst Thierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die gebromten Phenole bleiben in Lösung und können mittelst Aether ausgezogen werden; dieselben sind indessen nicht weiter untersucht worden.

Die Verbindung ist in Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht und in Eisessig etwas schwerer löslich. Sie krystallisirt in schönen, langen, farblosen Nadeln, welche bei 121° schmelzen.

Die Analyse ergab:

0,4431 g Subst. gaben 0,6483 g CO^2 und 0,0869 g H^2O.
0,1030 g Subst. gaben 0,1509 g CO^2 und 0,0274 g H^2O.
0,2089 g Subst. gaben 8,5 cc. N bei 10° und 746 mm.
0,2070 g Subst. gab. 0,2463 g Ag Br entspr. 0,1095 g Br.
0,2153 g Subst. gab. 0,2580 g Ag Br entspr. 0,1146 g Br.

Ber. für $C^{10}H^7NBr^2$		Gef.				
		I	II	III	IV	V
C	39,86	40,06	39,91	—	—	—
H	2,33	2,19	2,91	—	—	—
N	4,65	—	—	4,79	—	—
Br	53,16	—	—	—	52,89	53,22

Die Verbindung ist also ein Dibrom-β-Naphtylamin. Sie besitzt noch schwach basische Eigenschaften und giebt gut krystallisirende salzsaure und schwefelsaure Salze. Mit Essigsäureanhydrid gekocht entsteht eine Acetylverbindung, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 208° schmilzt.

Reduktion der Diazoamidoverbindungen.

Die Diazoamidoverbindungen des β-Naphtylamins verhalten sich, wie schon erwähnt, verschieden von den gewöhnlichen Diazoamidoderivaten. Hauptsächlich tritt diese Verschiedenheit bei der Reduktion hervor; während bei den gewöhnlichen Diazoamidoverbindungen ein Hydrazin entsteht, bildet sich bei denen des β-Naphtylamins ein Naphtylendiamin, wie Griess bei der Reduktion seiner Verbindung aus Sulfanilsäure und β-Naphtylamin zuerst fand.

Ich habe sämmtliche Verbindungen der Reduktion unterworfen und als Reduktionsmittel, Zinnchlorür, Zink und Essigsäure, alkoholisches Kali und Zinkstaub sowie Natriumamalgam angewandt und in allen Fällen dasselbe Reduktionsprodukt erhalten.

Das Benzoldiazo-β-Naphtylamin lässt sich leicht mit Zinnchlorür in das Naphtylendiamin verwandeln.

Die Diazoverbindung wird in verdünntem Alkohol gelöst, eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure zugegeben und die Lösung so lang gekocht bis sie fast farblos geworden ist. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure fällt das salzsaure Salz des Naphtylendiamins aus.

Die Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure lässt sich auf folgende Weise ausführen. Die Diazoverbindung wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und Zinkstaub zugegeben, bis dieselbe vollständig entfärbt war. Nach dem Abfiltriren von überschüssigem Zinkstaub wurde der Alkohol zum Theil verdampft und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf das schwefelsaure Salz der Base ausfällt.

Bei der Reduktion des Diazoamido-β-Naphtalins wurde die Verbindung in wässrigem Alkohol suspendirt, mit Zinnchlorür eine Zeit lang gekocht bis zur beendeten Reaction, welche daran zu erkennen war, dass die Lösung sich entfärbte. Darauf wurde Salzsäure zugesetzt, der Niederschlag abfiltrirt, in Wasser gelöst und das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt. Sodann wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und heiss filtrirt. Das schwefelsaure β-Naphtylamin bleibt unter diesen Umständen gelöst, während das schwefelsaure Salz des Naphtylendiamins abgeschieden wird.

Die Sulfoverbindung von Griess sowohl, als auch die Meldola'sche Verbindung lassen sich leicht durch Zinnchlorür reduciren.

Man bekommt wie beim Benzoldiazo-β-Naphtylamin das salzsaure Salz vollständig zinnfrei durch Umkrystallisiren aus Wasser, ohne Schwefelwasserstoff zu benutzen, wie Griess in der Angabe über die Reduktion seiner Verbindung angiebt.

Versuche die Diazoamidoverbindungen umzulagern.

Der Vorgang bei der Reduktion, wobei statt des zu erwartenden Hydrazins ein Naphtylendiamin gebildet wird, kann durch vorherige Umlagerung in eine Amidoazoverbindung erklärt werden. Allein mehrere Versuche, diese Diazoamidoverbindungen in die isomeren Amidoazoverbindungen überzuführen, haben nur negative Resultate gegeben.

Im Folgenden gebe ich die Versuche an, welche ich nach dieser Richtung hin gemacht habe.

Nach der Methode von Nölting und Witt[1]) wurde das Benzoldiazo-β-Naphtylamin in dem 6—7fachen Gewicht β-Naphtylamin, welches vorher geschmolzen worden war, eingetragen. Auf jedes Molekül der Diazoamidoverbindung setzte ich nun 1 Molekül trocknes salzsaures β-Naphtylamin hinzu und erhitzte während 8 Stunden auf 120°.

Die unveränderten Bestandtheile wurden entfernt und es blieb in geringer Menge ein gelbes Produkt zurück. Dasselbe war in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol unlöslich, krystallisirt dagegen aus Nitrobenzol in mikroskopischen Nadeln, welche oberhalb 280° zusammensintern. Die Verbindung liefert mit Säuren blaue, unbeständige Salze, sie war aber keinenfalls die gesuchte Azoverbindung.

1) Ber. XVII 78.

Ein weiterer Versuch wurde mit Anilin und salzsaurem Anilin angestellt, wobei Amidoazobenzol hätte entstehen müssen. In der Kälte fand keine Reaction statt, ebensowenig bei 60—70°; erst bei 100° wirken die Körper auf einander ein. Amidoazobenzol war nicht entstanden, es konnte aber in kleiner Menge eine Verbindung abgeschieden werden, welche bei 136° schmolz und aus Benzol in hübschen sechsseitigen Säulen krystallisirt. Ich musste leider auf eine eingehendere Untersuchung der Verbindung verzichten, da sie in all zu kleiner Quantität entstanden war, und die Ausbeute auch bei Abänderung der Versuchsbedingungen nicht verbessert werden konnte.

Naphtylendiamin aus Diazoamidoverbindungen des β-Naphtylamins.

Die bei der Untersuchung der durch Reduktion der oben erwähnten Diazoamidoverbindungen gewonnene Base lässt sich sofort als verschieden von dem β-Naphtylhydrazin erkennen, welches man eigentlich bei der Annahme einer Diazoamidoverbindung erwarten musste. Ich habe jedoch zum Vergleich letzteres dargestellt.

Das β-Naphtylhydrazin lässt sich nach der Methode von V. Meyer und Lecco[1]) leicht darstellen. Das salzsaure Salz krystallisirt in silbergrauen Blättchen und ist in Wasser und Alkohol leicht, in Salzsäure schwer löslich und ist durch Reduktionsvermögen und sonstige Reactionen leicht als Hydrazin zu erkennen.

Im Folgenden beschreibe ich meine Versuche über das Naphtylendiamin.

Das Naphtylendiamin wird am besten aus seinem salzsauren oder schwefelsauren Salz durch Uebergiessen mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium dargestellt.

1) Ber. XVI 2976

Die Zersetzung tritt rasch ein, man wäscht aus, presst ab und trocknet über Schwefelsäure.

In Wasser und Alkohol ist die Base ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in silbergrauen Blättchen, welche sich aber leicht dunkel färben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 95°; ich habe sie wegen ihrer Unbeständigkeit nicht analysirt, sondern nur einige Salze und andere Derivate derselben untersucht.

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht, schwer dagegen in Salzsäure löslich. Es krystallisirt in kurzen gekrümmten Prismen. Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus Wasser mit Salzsäure ausgefällt und dann über Aetzkali getrocknet.

Die folgenden Zahlen wurden erhalten:

0,2749 g Subst. gaben 0,3313 gr AgCl

0,1675 gr Subst. gaben 17 cc N bei 10° und 744 mm.

Ber. für $C^{10}H^6(NH^2)^2 2HCl$		Gef.	
HCl.	31,03	30,08	—
N	12,12	—	11,89

Die Lösung des salzsauren Salzes giebt characteristische Farbenänderungen mit Eisenchlorid oder anderen Oxidationsmitteln. Sie färbt sich zuerst grün, und schliesslich entsteht ein dunkelbrauner stickstoffhaltiger Niederschlag. Platinchlorid wirkt ebenfalls oxidirend, und es konnte deshalb kein Platindoppelsalz erhalten werden.

Das schwefelsaure Salz scheidet sich in weissen Blättchen aus, wenn man Schwefelsäure zu einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure zugiebt.

Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

0,2774 gr. Subst. gaben 0,1646 gr. $BaSO^4$

0,2084 gr. Subst. gaben 0,1170 gr. $BaSO^4$

0,1979 gr. Subst. gaben 22 cc N bei 11° und 748 mm.

Ber. für $C^{10}H^6(NH^2)^2H^2SO^4$		Gef.		
H^2SO^4	23,67	24,94	23,61	—
N	13,52	—	—	13,03

Das schwefelsaure Salz ist sehr schwer löslich in Wasser.

Das pikrinsaure Salz fällt als gelbes, krystallinisches Pulver aus und ist in Wasser beinahe unlöslich.

Das oxalsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in weissen Nadeln.

Acetylverbindung des Naphtylendiamins.

Durch Kochen des salzsauren Salzes der Base mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron in Eisessig erhielt ich eine Verbindung

$$C^{10}H^6(NHC^2H^3O)^2$$

Das durch Wasser und Ammoniak ausgefällte Produkt krystallisirt aus Alkohol in weissen bei 234° schmelzenden Nadeln.

Die Substanz ergab über Schwefelsäure getrocknet folgende Zahlen bei der Analyse:

0,1501 gr Subst. gaben 0,0753 gr H^2O und 0,3845 gr CO^2

0,1342 gr Subst. gaben 13,5 cc N bei 11° und 754 mm.

Ber. für $C^{14}H^{14}N^2O^2$		Gef.	
C	69,42	69,88	—
H	5,78	5,59	—
N	11,11	—	11,84

Benzoylverbindung $C^{10}H^6\begin{matrix}NH^2\\NHC^7H^5O\end{matrix}$

Diese Verbindung erhielt ich durch Zusammenschmelzen von salzsaurem Naphtylendiamin (1 Thl.) mit Benzoësäureanhydrid (2 Thl.) bei gelinder Wärme. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit warmem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält ein weisses krystallinisches Pulver, welches oberhalb 280° schmilzt.

Die Verbrennung ergab:

0,1106 gr Subst. gaben 0,0498 gr H^2O und 0,3201 g CO^2
0,3316 g Subst. gaben 0,1499 g H^2O und 0,9600 g CO^2
0,4231 g Subst. gaben 39,5 cc N bei 10° und 750 mm.

	Ber. für $C^{17}H^{14}N^2O$	Gef. I	II	III
C	78,62	78,93	78,88	—
H	5,34	4,97	5,00	—
N	10,52	—	—	11,01

Constitution des Naphtylendiamins.

In der neueren Zeit sind durch Ladenburg[1], Lellman[2] und Hinsberg[3] verschiedene Reactionen bekannt geworden, welche mit einiger Sicherheit erlauben, die relative Stellung der Seitenketten eines Diamins festzustellen, und habe ich bei der Untersuchung des Naphtylendiamins dieselben in Anwendung gebracht. Das Naphtylendiamin verhält sich sowohl Bittermandelöl, als auch Phenanthrenchinon gegenüber wie ein Orthodiamin, die von Lellman angegebene Reaction blieb dagegen aus, mit Senfölen konnte ich keine charakteristischen Verbindungen erhalten.

Bittermandelöl und Naphtylendiamin.

Das salzsaure Naphtylendiamin giebt mit Benzaldehyd auf 100° erhitzt Salzsäure ab; die entstandene Verbindung lässt sich mit Alkohol ausziehen und durch Wasser in weissen Flocken ausfällen. Durch Umkrystallisiren zuerst aus ammoniakhaltigem Wasser, dann mehrmals aus Benzol wurde die Base in kleinen Warzen erhalten. Dieselben zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt, bei 105° begannen sie zu schmelzen und

1) Ber. XI 600.
2) Ann. Chem. Pharm. 228 248.
3) Ber. XVIII 1228.

bei 120° trat unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Analysirt habe ich die Verbindung nicht, da trotz vieler Versuche sie sich immer schlecht charakterisiren liess und niemals das Aussehen einer einheitlichen Substanz besass.

Mit Phenanthrenchinon sowohl, als mit Benzil reagirt das Naphtylendiamin leicht und liefert Repräsentanten der zuerst von Hinsberg beobachteten Chinoxaline.

Phenanthrennaphtochinoxalin $C^{12}H^{8}\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}C^{10}H^{6}$

Salzsaures Naphtylendiamin (1 Thl.) wurde in alkoholischer Lösung mit einer Lösung von Phenanthrenchinon (1 Thl.) in Eisessig versetzt und kurze Zeit gekocht. Die Lösung erstarrte zu einer Krystallmasse, welche abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurde.

Die Zahlen stimmen für die angegebene Formel:
0,2056 g Subst. gaben 0,6555 g CO^2 und 0,0802 g H^2O

	Ber. für $C^{30}H^{14}N^2$	Gef.
C	87,27	86,96
H	4,24	4,32

Die Verbindung ist in Alkohol und Eisessig fast unlöslich, schwer löslich in Benzol und krystallisirt daraus in kleinen gelben Krystallen, welche bei 273° schmelzen. Mit Salzsäure färbt sie sich roth.

Diphenylnaphtochinoxalin $\begin{matrix}C^{6}H^{5}CN\\C^{6}H^{5}CN\end{matrix}C^{10}H^{6}$

Ich erhielt diese Verbindung, indem ich gleiche Theile salzsaures Naphtylendiamin und Benzil in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmte. Durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in Form hellbrauner Blättchen, welche bei 147° schmelzen. In Alkohol, Aether und Benzol ist die Verbindung leicht löslich.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,3100 g Subst. gaben 0,9770 g CO^2 und 0,1407 g H^2O.
0,2894 g Subst. gaben 20,5 cc N bei 19° und 747 mm.

	Ber. für $C^{24}H^{16}N^2$	Gef.	
C	86,75	85,96	—
H	4,82	5,03	—
N	8,43	—	8,01

Versuche das Naphtylendiamin auf anderem Wege darzustellen.

Wie schon oben erwähnt, dürfte wohl das Verhalten des Naphtylendiamins gegen Benzaldehyd und Phenanthrenchinon als ausreichender Beweis angesehen werden, dass hier ein Orthoderivat — α-β-, oder β-β- — des Naphtalins vorliegt.

Es wurden demnächst Versuche nach der Richtung hin angestellt, das Naphtylendiamin auf synthetischem Wege darzustellen.

Die Untersuchungen von E. Friedländer[1]) über das Ersetzen der Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe in Phenolen führte zu dem Gedanken, auf ähnlichem Wege das Naphtylendiamin darzustellen. Das Ausgangsproduct war α-Amido-β-Naphtol, dessen Constitution von Liebermann festgestellt wurde. Ich habe die Base nach der Methode von Friedländer behandelt.

Das Amidonaphtol wurde mit Chlorcalcium und concentrirtem wässrigem Ammoniak einige Zeit auf 210° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Das erwartete Diamin war nicht entstanden, auch führten Veränderungen der Versuchsbedingungen zu keinem besseren Resultat.

1) Ber. XVI 2087.

Dagegen habe ich gefunden, dass das Naphtylendiamin identisch ist mit *dem* Naphtylendiamin, welches man durch Reduktion des von Jacobson beschriebenen Nitro-β-Naphtylamin erhält.

Das α-Nitro-β-Naphtylamin (Schmelzpunkt 126°) wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung bis zur Krystallisation eingeengt, wobei das salzsaure Salz des α-β-Naphtylendiamins sich ausscheidet.

Das Salz liess sich aus Wasser mit Salzsäure ausfällen als ein krystallinisches Pulver, welches aus mikroskopisch kleinen gekrümmten Prismen bestand.

Das salzsaure Salz wurde mit kohlensaurem Natron behandelt, die so gewonnene Base schmolz bei 96°.

Die Lösung des salzsauren Salzes färbt sich mit Eisenchlorid und anderen Oxidationsmitteln anfangs grün, doch aus dem schliesslich entstehenden dunkelbraunen Niederschlag liess sich kein chinonartiger Körper nachweisen

Ferner das salzsaure Salz mit Benzaldehyd auf 100° erhitzt, giebt Salzsäure ab und geht auch eine Verbindung mit demselben ein.

Die Identität dieses Diamins mit dem von mir aus Benzoldiazo-β-Naphtylamin dargestellten, wurde auch weiter durch die Acetylverbindung bestätigt, deren Schmelzpunkt 234° gefunden wurde.

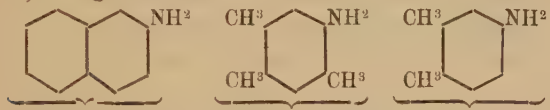
Ich habe auch die Verbindungen, welche das Diamin mit Phenanthrenchinon und Benzil liefert, mit den oben beschriebenen verglichen und die Verbindungen vollständig identisch gefunden.

Versuche mit anderen Aminen.

Das abweichende Verhalten, welches die oben beschriebenen Verbindungen des β-Naphtylamins von den correspondirenden Verbindungen des α-Naphtylamins

zeigen, steht aller Wahrscheinlichkeit nach in naher Beziehung zu der Constitution des ersteren; während in dem α-Naphtylamin die Parastelle der Azogruppe zugänglich ist, ist in dem β-Naphtylamin dieses nicht mehr der Fall und die Azogruppe tritt in die Orthostellung, wodurch ein besonderes Verhalten der Verbindungen hervorgerufen werden kann.

Um diesen Gesichtspunkt näher zu prüfen, wurden Versuche mit Aminen angestellt, welche in dieser Beziehung Aehnlichkeit mit dem β-Naphtylamin haben. Am geeignetsten schienen mir die Amine des Pseudocumols und des Orthoxylols, deren Constitutionen schon von Fröhlich[1]), Haller[2]), Nölting und Baumann[3]) festgestellt worden sind



β-Naphtylamin Pseudocumidin Orthoxylidin.

Das Pseudocumidin liefert keine characteristischen Derivate mit Diazosalzen und wurde deshalb mit Amylnitrit in aetherischer Lösung behandelt, da das β-Naphtylamin unter diesen Umständen eine Diazoamidoverbindung liefert, welche von den gewöhnlichen abweicht. Das erhaltene Produkt war aber Diazoamidopseudocumol (Schmelzpunkt 131°) identisch mit dem vor Kurzem von Nölting und Baumann[3]) dargestellten.

In dem Pseudocumidin ist aber der Amidogruppe gegenüber eine Orthostelle besetzt und das Orthoxylidin steht daher in seiner Constitution dem β-Naphtylamin etwas näher. Durch die Einwirkung von Diazosalzen auf

1) Ber. XVII 2673.
2) Ber. XVIII 92.
3) Ber. XVIII 1145.

das Orthoxylidin habe ich nur mit Diazo-*m*-Nitrobenzol ein fassbares Product bekommen. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in rothen Nadeln, welche bei 196° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung gab Zahlen, welche darauf hindeuteten, dass zwei Diazoreste in das Xylidin eingetreten sind, eine Thatsache, welche meines Wissens noch nicht beobachtet worden ist.

0,2029 gr Subst. gaben 43,5 cc N bei 20° und 753 mm.

	$(CH^3)^2$		
Ber. für	$C^6H^4N(N=N-C^6H^4NO^2)^2$		Gef.
N	23,86		24,35

Durch die Einwirkung von Amylnitrit auf die Base bekam ich das *Diazoamidoorthoxylol*, welches aus Benzol-Benzin umkrystallisirt bei 146° schmolz.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2661 gr Subst. gaben 39 cc N bei 21° und 754 mm.

	$(CH^3)^2$		
Ber. für	$C^6H^3NHN=N-C^6H^3(CH^3)^2$		Gef.
N	16,6		16,53

Die Verbindung verhält sich ähnlich dem Diazoamidopseudocumol, sowohl Säuren als auch Reduktionsmitteln gegenüber, wie eine gewöhnliche Diazoamidoverbindung.

Wie aus der Reduktion der durch Einwirkung von Diazosalzen auf β-Naphtylamin entstehenden Verbindungen hervorgeht, greift der Diazorest in der Orthostellung in den Naphtalinkern ein. Besetzt man nun diese Stelle, so bleibt noch ein Orthoplatz (β-) offen, und könnten möglicherweise unter diesen Umständen Verbindungen entstehen, welche sich den oben beschriebenen anreihen würden.

Eine solche Verbindung mit besetzter α-Orthostellung ist das α-Nitro-β-Naphtylamin.

1) Ber. XVIII 1145.

Dieses wurde nach der Angabe von Jacobson[1]) aus dem β-Acetnaphtalid dargestellt. Beim Nitriren in essigsaurer Lösung mit rauchender Salpetersäure erhielt ich das Mononitro-β-Acetnaphtalid (Schmelzpunkt 123,5°), welches kurze Zeit mit alkoholischem Kali gekocht das α-Nitro-β-Naphtylamin (Schmelzpunkt 126°) lieferte.

Die Verbindung reagirt jedoch mit Diazosalzen nicht, auch verschiedene Aenderungen der Versuchsbedingungen führten zu keinem anderen Resultat.

Die Sulfosäuren des β-Naphtylamins, welche ich nach der Methode von Dahl und Co[2]) getrennt habe, wurden auch der Einwirkung von Diazosalzen unterworfen, jedoch ohne Resultat. Da aber nichts näheres über die Constitution der Sulfosäuren bekannt ist, kann man schwerlich einen Schluss aus den Versuchen ziehen.

Bleibt bei der Einwirkung von Diazosalzen auf β-Naphtylamin die Amidogruppe intact, so könnte man erwarten, dass das Ersetzen eines Wasserstoffatomes derselben ohne Einfluss auf die Einwirkung sein würde. Um dieses zu versuchen, liess ich in der Erwartung, zu der Acetylverbindung des Benzoldiazo-β-Naphtylamins zu gelangen, Diazobenzol auf β-Acetnaphtalid einwirken doch fand keine Einwirkung statt.

Alkylderivate des β-Naphtylamins dagegen reagiren mit Diazosalzen, und ich habe das von Henriques[3]) kürzlich dargestellte Benzolazo-β-Naphtylphenylamin mit den von mir beschriebenen Verbindungen in seinem Verhalten gegen Säuren verglichen. Die angestellten Versuche ergaben jedoch, dass die Verbindung sich nicht wie jene verhält, beim Kochen mit Säuren bleibt sie unverändert, selbst unter Druck bei 150° wird das Phenyl-β-Naphtylamin nicht regenerirt.

1) Ber. XIV 1792.
2) Ber. XVIII Pat. 9.
3) Ber. XVII 2671.

Schlusswort.

Für die durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf β-Naphtylamin entstehenden Verbindungen, lassen sich auf Grund der Lehre der Atomverkettung folgende Formeln — als Beispiel wähle ich das Benzoldiazo-β-Naphtylamin — aufstellen.

I. $C^{10}H^7NH-N=N-C^6H^5$

II. $C^{10}H^6<\begin{matrix}N=N-C^6H^5\\NH^2\end{matrix}$

III. $C^{10}H^6<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>N-C^6H^5$

IV. $C^{10}H^6<\begin{matrix}N^2HC^6H^5\ 1)\\NH\end{matrix}$

Nach Formel I sind die Verbindungen Diazoamidoverbindungen, und für diese Formel spricht die Bildung des β-Naphtalindiazo-β-Naphtylamins aus β-Naphtylamin durch Einwirkung von Amylnitrit. Ebenfalls ist die Spaltung der beschriebenen Verbindungen durch Kochen mit Säuren in Stickstoff, Phenol und β-Naphtylamin nach ihr leicht verständlich. Die Verbindungen weichen aber von den gewöhnlichen Diazoamidoverbindungen ab, einerseits durch ihre Fähigkeit, Säurederivate (Acetyl- und Benzoylverbindungen) zu liefern, und andererseits,

1) wobei die Atomverkettung der Gruppe — N^2H — noch unentschieden bleibt.

dass die Verbindungen aus Diazobenzol und β-Naphtylamin oder aus β-Diazonaphtalin und Anilin nicht identisch sind, wie dieses bei denen durch Einwirkung von Diazobenzol auf Toluidin, oder von Diazotoluol auf Anilin der Fall ist.

Nun liefern die Verbindungen bei der Reduction statt eines Hydrazins, welches man bei der Annahme der Formel I erwarten musste, ein Naphtylendiamin, ein Vorgang, welchen man durch eine Umlagerung während der Reduction erklären kann oder man muss annehmen, dass der Diazorest durch die Einwirkung von Diazosalzen auf β-Naphtylamin in den Naphtalinkern eingegriffen hat, wie es Formel II ausdrückt.

Hiernach wären die Verbindungen Amidoazoverbindungen, eine Auffassung, welche durch die Beobachtungen von Meldola sehr unwahrscheinlich gemacht ist. Nach seinen Versuchen liefern die Verbindungen aus Diazonitrobenzolen und β-Naphtylamin bei der Einwirkung von salpetriger Säure keine Diazoverbindungen, wie man beim Vorhandensein einer Amidogruppe erwarten musste, sondern Nitrosoverbindungen, und man hätte demnach in den Verbindungen Imidogruppen anzunehmen, wie es Formel III ausdrückt. Nach dieser stehen die Verbindungen in Beziehung zu den Azimidoverbindungen von Ladenburg[1]) und Griess[2]), welche Ersterer durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Diamine, und Letzterer durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf *o*-Diamine bekommen hat.

Dieselben sind nach der Formel

$$C^6H^4 < \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} > N-H$$

1) Ber. IX 221.

2) Ber. XV 2191.

constituirt und zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus, selbst Salzsäure bei 160° bewirkt keine Stickstoffabspaltung.

Die Formel III entspricht der von Liebermann für das Benzolazo-β-Naphtol vorgeschlagenen und wird von Meldola für die von ihm dargestellten Verbindungen für die richtige gehalten. Die Bildung des Diamins ist nach ihr leicht verständlich, ebenso die Entstehung der Säurederivate, während die Spaltung durch Kochen mit Säuren unter Annahme einer sehr unbeständigen Zwischenverbindung z. B.

$$\begin{array}{l} NH—N—C^6H^5 \\ | \\ C^{10}H^6NH^2OH \end{array}$$

erklärt werden kann, für welche allerdings kein Analogiefall vorliegt.

Die vierte Formel entspricht der von Zincke und Bindewald für das β-Naphtochinonhydrazid aufgestellten. Sie erklärt leicht das Entstehen eines Diamins bei der Reduction, während die Spaltung ähnlich, wie bei Formel III erklärt werden kann.

Sucht man in der Literatur nach Angaben über Verbindungen, die sich ähnlich verhalten, so findet man, wie Witt[1]) gezeigt hat, dass das Chrysoidin, welches allgemein als Amidoazoverbindung aufgefasst wird, durch Erhitzen mit Säuren Stickstoff abspaltet unter Bildung von Phenol.

Es ist möglich, dass eine derartige Spaltung allen Orthoamidoazoverbindungen zukommt und demnach wären die von mir dargestellten Verbindungen als solche aufzufassen. Wie aber schon erwähnt, liefern die von Meldola dargestellten Verbindungen, Nitroso-

1) Ber. X 659.

verbindungen, eine Thatsache, welche das Vorhandensein einer Amidogruppe in denselben ausschliesst.

Aus den Versuchen kann jedoch nicht mit Sicherheit auf die Constitution der Verbindungen geschlossen werden, und aus diesem Grunde glaubte ich auch dieselben als Diazoamidoderivate bezeichnen zu dürfen, ohne fürchten zu müssen, dass dadurch ein Missverständniss hervorgerufen werden wird. Die Namen sollen nur ausdrücken, auf welche Art die betreffenden Verbindungen dargestellt worden sind.